

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-324202

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

H01L 29/786
H01L 21/336
H01L 51/00

(21)Application number : 2003-045573

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 24.02.2003

(72)Inventor : HIRAI KATSURA

(30)Priority

Priority number : 2002051248 Priority date : 27.02.2002 Priority country : JP

(54) ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic thin-film transistor which is capable of performing highly precise patterning at a low cost without being subjected to complicated manufacturing steps, has high carrier mobility, is capable of lowering a gate voltage, has a high current value in the ON state of switching and consequently a high ON/OFF value of current, and is capable of operating at a high frequency, and to obtain a method of manufacturing the organic thin-film transistor that can suppress the characteristic degradation of the transistor caused by the manufacturing steps.

SOLUTION: A source electrode and a drain electrode of the organic thin-film transistor are formed at least in an insulating layer, and the thin-film transistor has a through-hole region that contacts an organic semiconductor channel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-324202

(P2003-324202A)

(43)公開日 平成15年11月14日 (2003.11.14)

(51) Int.Cl.⁷
H 01 L 29/786
21/336
51/00

識別記号

F I
H 01 L 29/78

テ-73-ト^{*}(参考)

6 1 8 B 5 F 1 1 0
6 1 6 S
6 1 9 A
6 2 7 C
6 1 6 K

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2003-45573(P2003-45573)
(22)出願日 平成15年2月24日 (2003.2.24)
(31)優先権主張番号 特願2002-51248(P2002-51248)
(32)優先日 平成14年2月27日 (2002.2.27)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001270
コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(72)発明者 平井 桂
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 煩雑な製造工程を経ることなく高精度のパターニングを低コストで行うことができ、キャリア移動度が高く、ゲート電圧が低下でき、スイッチングON状態での電流値が高い、従って電流のON/OFF値が高い、駆動周波数が高い有機薄膜トランジスタを得ることにあり、また、製造工程でのトランジスタの特性の低下を抑えることのできる有機薄膜トランジスタの製造方法を得ることにある。

【解決手段】 ソース電極、ドレイン電極が、少なくとも絶縁層に形成され、有機半導体チャネルに接するスルーホール部分から形成された有機薄膜トランジスタ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソース電極、ドレイン電極が、少なくとも絶縁層に形成され、有機半導体チャネルに接するスルーホール部分から形成された有機薄膜トランジスタ。

【請求項2】 支持体上に、ゲート電極と、ゲート電極上に順次付設されたゲート絶縁層、有機半導体層、第2の絶縁層と、第2の絶縁層を貫通する2つのスルーホールを介して、有機半導体層にそれぞれ接合するソース電極、ドレイン電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【請求項3】 前記第2の絶縁層が感光性樹脂からなる請求項2に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項4】 前記第2の絶縁層が水系塗布により形成されたものである請求項2または3に記載の有機薄膜トランジスタ。

【請求項5】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に付設された有機半導体層と、有機半導体層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に形成されたゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【請求項6】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に形成された絶縁層と、少なくとも絶縁層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に順次、形成された有機半導体層及びゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【請求項7】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に順次形成された絶縁層、有機半導体層と、少なくとも絶縁層及び有機半導体層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に形成されたゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【請求項8】 支持体上にゲート電極を付設し、ゲート電極上に順次ゲート絶縁層、有機半導体層、第2の絶縁層を形成し、第2の絶縁層を貫通し、有機半導体層に接する2つのスルーホールを形成し、該スルーホールを介して、有機半導体層に接合するようにソース電極、ドレイン電極を形成することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項9】 前記第2の絶縁層が感光性樹脂から形成されることを特徴とする請求項8に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項10】 前記第2の絶縁層が水系塗布により形成されることを特徴とする請求項8、9に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項11】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、該電極上に有機半導体層を形成し、有機半導体層を貫通する、前記第1の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを形成した後、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上にゲート絶縁層を形成した後、ゲート絶縁層上に更にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項12】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、それらの上に絶縁層を形成し、少なくとも絶縁層を貫通して、それぞれ第一の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを形成した後、該スルーホールを介して、第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上に更に、順次、有機半導体層、ゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項13】 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、それらの上に順次、絶縁層、有機半導体層を形成し、少なくとも絶縁層及び有機半導体層を貫通する、第1の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを設けた後、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上に更に、ゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【請求項14】 電極材料溶液または分散液を、インクジェットを用いて、スルーホール部分に吐出し、パートニングすることを特徴とする請求項8～13のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機薄膜トランジスタおよび有機薄膜トランジスタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。またさらに情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

【0003】 一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。またこうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するた

めに、画像駆動素子として薄膜トランジスタ（TFT）により構成されたアクティブ駆動素子を用いる技術が主流になっている。

【0004】ここでTFT素子は、通常、ガラス基板上に、主にa-Si（アモルファスシリコン）、p-Si（ポリシリコン）などの半導体薄膜や、ソース、ドレイン、ゲート電極などの金属薄膜を基板上に順次形成していくことで製造される。このTFTを用いるフラットパネルディスプレイの製造には通常、CVD、スパッタリングなどの真空系設備や高温処理工程を要する薄膜形成工程に加え、精度の高いフォトリソグラフ工程が必要とされ、設備コスト、ランニングコストの負荷が非常に大きい。さらに、近年のディスプレイの大画面化のニーズに伴い、それらのコストは非常に膨大なものとなっている。

【0005】近年、従来のTFT素子のデメリットを補う技術として、有機半導体材料を用いた有機TFT素子の研究開発が盛んに進められている。この有機TFT素子は低温プロセスで製造可能であるため、軽く、割れにくい樹脂基板を用いることができ、さらに、樹脂フィルムを支持体として用いたフレキシブルなディスプレイが実現できると言われている。また、大気圧下で、印刷や塗布などのウェットプロセスで製造できる有機半導体材料を用いることで、生産性に優れ、非常に低コストのディスプレイが実現できる。

【0006】この有機TFT技術における重要な要素として、チャネルの高精度パターニングがあげられる。上記特許及び特開平10-190001号、特開2000-307172等においてはチャネル部分の成型に高精度なフォトリソグラフィーが必要で、パターニング形成がしにくく、その為に製造工程が煩雑となり、工程にも多大な設備が要求されコストが高くなってしまう。本発明は、より簡便に高精度パターン化を可能とするものであり、これらの問題を大幅に改善するものである。

【0007】また、有機薄膜トランジスタとして、例えば、WO01/47043にはオールポリマー型有機TFT技術が開示されている。インクジェットや塗布による簡易プロセスを提案しているものの、素子のキャリア移動度が低く、ゲート電圧が高い、スイッチングON状態での電流値が低い。電流のON/OFF値が低いなどの問題がある。

【0008】また、有機半導体層の形成後に引き続く工程、例えば、パターニングのための光感応性樹脂材料の塗設工程や、光感応性樹脂層の現像工程において、工程で使用される塗布溶媒や現像液成分などの影響により、トランジスタとしての特性が低下してしまうという課題を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】煩雑な製造工程を経ることなく高精度のパターニングを低成本で行うことが

でき、キャリア移動度が高く、ゲート電圧が低下でき、スイッチングON状態での電流値が高い、従って電流のON/OFF値が高い、駆動周波数が高い有機薄膜トランジスタを得ることにあり、また、製造工程でのトランジスタの特性の低下を抑えることのできる有機薄膜トランジスタの製造方法を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0011】1. ソース電極、ドレイン電極が、少なくとも絶縁層に形成され、有機半導体チャネルに接するスルーホール部分から形成された有機薄膜トランジスタ。

【0012】2. 支持体上に、ゲート電極と、ゲート電極上に順次付設されたゲート絶縁層、有機半導体層、第2の絶縁層と、第2の絶縁層を貫通する2つのスルーホールを介して、有機半導体層にそれぞれ接合するソース電極、ドレイン電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【0013】3. 前記第2の絶縁層が感光性樹脂からなる前記2に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0014】4. 前記第2の絶縁層が水系塗布により形成されたものである前記2または3に記載の有機薄膜トランジスタ。

【0015】5. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に付設された有機半導体層と、有機半導体層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に形成されたゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【0016】6. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に形成された絶縁層と、少なくとも絶縁層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に順次、形成された有機半導体層及びゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【0017】7. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極、それらの上に順次形成された絶縁層、有機半導体層と、少なくとも絶縁層及び有機半導体層を貫通する2つのスルーホールと、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するソース電極及びドレイン電極と、該構成物上に形成されたゲート絶縁層と、ゲート絶縁層上に形成されたゲート電極からなる有機薄膜トランジスタ。

【0018】8. 支持体上にゲート電極を付設し、ゲート電極上に順次ゲート絶縁層、有機半導体層、第2の絶縁層を形成し、第2の絶縁層を貫通し、有機半導体層に接する2つのスルーホールを形成し、該スルーホールを介して、有機半導体層に接合するようにソース電極、ド

レイン電極を形成することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0019】9. 前記第2の絶縁層が感光性樹脂から形成されることを特徴とする前記6に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0020】10. 前記第2の絶縁層が水系塗布により形成されることを特徴とする前記8、9に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0021】11. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、該電極上に有機半導体層を形成し、有機半導体層を貫通する、前記第1の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを形成した後、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上にゲート絶縁層を形成した後、ゲート絶縁層上に更にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0022】12. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、それらの上に絶縁層を形成し、少なくとも絶縁層を貫通して、それぞれ第一の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを形成した後、該スルーホールを介して、第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上に更に、順次、有機半導体層、ゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0023】13. 支持体上に、第1の電極及び第2の電極を付設し、それらの上に順次、絶縁層、有機半導体層を形成し、少なくとも絶縁層及び有機半導体層を貫通する、第1の電極及び第2の電極に接する2つのスルーホールを設けた後、該スルーホールを介して、有機半導体層及び第1の電極、第2の電極それぞれに接合するように、ソース電極及びドレイン電極を形成し、前記ソース電極及びドレイン電極上に更に、ゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上にゲート電極を付設することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0024】14. 電極材料溶液または分散液を、インクジェットを用いて、スルーホール部分に吐出し、パターニングすることを特徴とする前記8～13のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタの製造方法。

【0025】以下、本発明を以下の実施の形態により具体的に説明する。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の有機半導体材料を活性半導体層として用いた有機薄膜トランジスタ及びその製造方法について図1～3を参照しながら以下に説明する。

【0027】図1に本発明のボトムゲート型の有機薄膜トランジスタ構成例及びその製造工程を示す。

【0028】図1の(a)には、製造される有機薄膜トランジスタの構成例が示されている。即ち、支持体1上にゲート電極Gが付設され、その上にゲート絶縁層2、有機半導体層3、有機半導体層に接して付設されたソース電極S及びドレイン電極D、更に、保護膜であるとともに、ソース、ドレイン電極と有機半導体層の界面障壁を安定させる第2の絶縁層4から構成されている。

【0029】図1の(b)は支持体上にゲート電極Gを付設した状態を示す。支持体1は後述する様にガラス、又、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のフレキシブルな樹脂製シートで構成されてもよい。

【0030】ゲート電極は、後述するが、白金、金、銀、ニッケル等の導電性材料で形成され、電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて導電性薄膜を形成し、公知のフォトリソグラ法やリフトオフ法を用いてパターニングする方法で得ることが出来る。又、導電性微粒子分散液等を印刷法、又インクジェット法等により印刷・パターニングしてもよい。

【0031】ゲート電極パターンを形成後、ゲート絶縁層となる誘電体層を塗設する。図1の(c)がゲート電極Gが付設された支持体にゲート絶縁層2を形成した状態を示す。

【0032】ゲート絶縁層としては、比誘電率の高い無機酸化物皮膜、特に、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム等の皮膜を前記ゲート電極パターンの上に塗設する。無機酸化物皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのいわゆる気相堆積法といわれるドライプロセスや、いわゆるゾルゲル法を用いるスピンドルコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ダイコート法などの塗布による方法や印刷、インクジェットなどのパターニング方法等ウェットプロセスが挙げられる。特に好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法を用いた塗布による方法である。絶縁層の膜厚としては、好ましくは、100nm～1μmである。

【0033】また絶縁層に用いる絶縁膜として、ポリイミド、ポリアミド等、又、光硬化性樹脂等の有機化合物皮膜を用いることもできる。有機化合物皮膜の場合には、塗布等のウェットプロセスでの形成が好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。

【0034】次いで、図1の(d)に示したように、形成したゲート絶縁層2の上に、有機半導体層3を塗設する。

【0035】有機半導体としてはポリピロール、ポリチオフェン等のπ共役系材料が用いられ、やはり真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法等の気相堆積法やプラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、或いはスプレーコート法、スピンドルコート法等の塗布法やLB法等により

これら有機半導体薄膜が形成される。ただし、この中で生産性の点で、有機半導体の溶液をもちいて簡単かつ精密に薄膜が形成できる塗布法が好まれる。これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なるが、一般に1μm以下、特に10～300nmが好ましい。

【0036】有機半導体薄膜を形成した後、図1の(e)に示されるように、更に第2の絶縁層4が設けられる。

【0037】第2の絶縁層は、第1の絶縁層と同様の材料やプロセスを用いることができるが、プロセスによる有機半導体層へのダメージを抑制するため、水系塗布により得られる塗膜とすることが好ましい。具体的には、親水性ポリマーを含む塗膜であり、水を50%以上、好ましくは80%以上を含有する溶媒を用いた塗布液により形成する。親水性ポリマーは、水または酸性水溶液、アルカリ性水溶液、アルコール類や各種界面活性剤の水溶液に対して、溶解性または分散性を持つポリマーであり、例として、ポリビニルアルコールや、HEMA・アクリル酸・アクリルアミドなどの成分からなるホモポリマー、コポリマーを好適に用いることができる。

【0038】本発明において、第2の絶縁層は、光透過率が10%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1%以下である。これにより、有機半導体層の光による特性の劣化を抑えることができる。

【0039】本明細書でいう光透過率とは有機半導体層に光発生キャリアを発生させることのできる波長域における平均透過率を示す。一般的に350～750nmの光に対して遮光する性能を有していることが好ましい。

【0040】層の光透過率を下げるためには、層中に顔料や染料等の色材や紫外線吸収剤を含有させるといった手法を用いることができる。

【0041】次が、ソース、ドレイン電極を形成するためのスルーホールを形成する工程である。図1の(f)に第2の絶縁層4を貫通して有機半導体層に達するスルーホールTが形成された状態を示している。

【0042】スルーホールの形成は、有機溶剤や酸、アルカリの溶液など、溶解可能なエッティング液をインクジェットで吐出させ、溶解、洗浄する方法、一般的なフォトリソ法、例えばレジストパターンを形成した後、露出部分を溶解、洗浄する方法、やはりレジスト形成後、プラズマエッティング等ドライエッティングによる方法、エキシマーレーザーによるアブレーション等によってスルーホールを形成する方法等をもちいることができる。また、第2の絶縁層に後述する光感応性樹脂層を用いても良い。特にレーザー感光性の材料を用いる方法が、フレキシブルな支持体ロールを用い、これを支持体として、前記ゲート絶縁層や有機半導体層が積層された場合に

は、支持体を搬送しながら、連続的にスルーホールを効率よく形成できるため好ましい。

【0043】光感応性樹脂層としては、ポジ型、ネガ型の公知の材料を用いることができるが、レーザで露光が行えるレーザ感光性の材料を用いることが好ましい。このような光感応性樹脂材料として、(1)特開平11-271969号、特開2001-117219、特開平11-311859号、同11-352691号のような色素増感型の光重合感光材料、(2)特開平9-179292号、米国特許第5,340,699号、特開平10-90885号、特開2000-321780、同2001-154374のような赤外線レーザに感光性を有するネガ型感光材料、(3)特開平9-171254号、同5-115144号、同10-87733号、同9-43847号、同10-268512号、同11-194504号、同11-223936号、同11-84657号、同11-174681号、同7-285275号、特開2000-56452、WO97/39894、同98/42507のような赤外線レーザに感光性を有するポジ型感光材料が挙げられる。工程が暗所に限定されない点で、好ましいのは(2)と(3)である。

【0044】フォトリソグラフ法では、この後にソース電極及びドレイン電極の材料として金属微粒子含有分散体又は導電性ポリマーを用いてパターニングし、必要に応じて熱融着することにより、ソース電極又はドレイン電極を容易に高精度に作製することが可能となり、種々の形態でパターニングすることが容易となり、有機薄膜トランジスタを容易に製造することが可能となる。

【0045】光感応性樹脂の塗布溶液を形成する溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これら溶媒は、単独あるいは2種以上混合して使用する。

【0046】光感応性樹脂層を形成する方法としては、スプレークート法、スピニクート法、ブレードクート法、ディップクート法、キャスト法、ロールクート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法が用いられる。

【0047】光感応性樹脂層が形成されたら、光感応性樹脂層にパターニング露光を行う。パターニング露光を行う光源としては、Arレーザー、半導体レーザー、He-Neレーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー等が挙げられ、好ましくは赤外に発振波長があるもので、半導体レーザーである。出力は50mW以上が適当であり、好ましくは100mW以上である。

【0048】次に、露光された光感応性樹脂層を現像する。光感応性樹脂の現像に用いられる現像液としては、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液や、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノナン等のアルカリ性化合物を溶解した水溶液を挙げることが出来る。本発明におけるアルカリ性化合物のアルカリ現像液中における濃度は、通常1~10質量%、好ましくは2~5質量%である。

【0049】現像液には、必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤やアルコール等の有機溶剤を加えることができる。有機溶剤としては、プロピレングリコール、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、n-プロピルアルコール等が有用である。

【0050】本発明においては、光感応性樹脂層にはアブレーション層をもちいてもよい。本発明に用いられるアブレーション層は、エネルギー光吸収剤、バインダー樹脂および必要に応じて添加される各種添加剤から構成することができる。

【0051】エネルギー光吸収剤は、照射するエネルギー光を吸収する各種の有機および無機材料が使用可能であり、たとえばレーザー光源を赤外線レーザーとした場合、赤外線を吸収する顔料、色素、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、Al、Fe、Ni、Co等を主成分とするメタル磁性粉末等の強磁性金属粉末などを用いることができ、中でも、カーボンブラック、シアニン系などの色素、Fe系強磁性金属粉末が好ましい。エネルギー光吸収剤の含有量は、アブレーション層形成成分の30~95質量%程度、好ましくは40~80質量%である。

【0052】アブレーション層のバインダー樹脂は、前記エネルギー光吸収剤微粒子を十分に保持できるものであれば、特に制限無く用いることができ、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド系樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。バインダー樹脂の含有量は、アブレーシ

ョン層形成成分5~70質量%程度、好ましくは20~60質量%である。

【0053】本明細書でいうアブレーション層とは、高密度エネルギー光の照射によりアブレートする層を指し、ここで言うアブレートとは、物理的或いは化学的变化によりアブレーション層が完全に飛散する、一部が破壊される或いは飛散する、隣接する層との界面近傍のみに物理的或いは化学的变化が起こるという現象を含む。このアブレートを利用してレジスト像を形成し、電極を形成させる。

【0054】高密度エネルギー光は、アブレートを発生させる活性光であれば特に制限はなく用いることができる。露光方法としては、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプなどによるフラッシュ露光を、フォトマスクを介して行ってもよいし、レーザー光等を収束させ走査露光を行っても良い。レーザー1ビーム当たりの出力は20~200mWである赤外線レーザー、特に半導体レーザーが最も好ましく用いられる。エネルギー密度としては、好ましくは50~500mJ/cm²、更に好ましくは100~300mJ/cm²である。

【0055】上記光感応性樹脂層は、好ましくは、水系塗布可能な材料を用いる。そのようなフォトレジスト材料の例としては、特開平7-104470号、同7-319160号、特開平8-328249号、特開平9-325482号、特開平8-12806号、特公昭63-41923号、特開平5-11442号、特開平7-244374号、同7-311309号、同7-311460号が挙げられる。

【0056】スルーホールTは、少なくとも第2の絶縁層4を貫通し有機半導体層3と接して形成されればよいが、図1の(a)に示すように有機半導体層3を貫通させない構成、好ましくは有機半導体層3の表層でソース電極およびドレイン電極と接触させる構成が、接触抵抗を低減させられる点で好ましい。

【0057】図1の(a)が形成したスルーホールに電極材料を埋め込み、それぞれソース電極S、ドレイン電極Dを形成した有機薄膜トランジスタの構成を示す。

【0058】電極材料としては、有機半導体層3との接觸面において電気抵抗が少ないものが好ましく、詳しくは後述するが、導電性ポリマーの溶液または分散液、分散ペースト、或いは金属微粒子（例えば金、銀、銅、プラチナなどの数nmから数十μmの粒子）の分散液、ペーストを用い、連続噴射式あるいはピエゾ素子などを利用したオンデマンド式のインクジェット法、スクリーン印刷法、平版印刷法など任意のパターニング法で形成することができる。

【0059】電極の形成に制約はなく、公知の導電性ポリマーや金属で形成する。或いは公知のフォトリソグラフ、リフトオフ法などでパターニングしてもよい。

【0060】又、図2の(a)及び(b)に前記スルー

ホール5形成時に穿孔の深さを変えて形成した同じボトムゲート型の有機薄膜トランジスタの構成例を示した。ソース電極、ドレイン電極は、有機半導体との接触がとれればよいので、(a)は第2の絶縁層4、有機半導体層3を貫通し、ゲート絶縁層2に達したところでスルーホール形成を止めたものであり、(b)は有機半導体層3中で止めたものである。スルーホール穿孔の深さを変えるにはエキシマレーザのエネルギー、照射時間等を調整し行う。

【0061】この様にして、ゲート電極G形成後に、好ましくは簡便な塗布法等により順次ゲート絶縁層2、有機半導体層3、第2の絶縁層4を形成した後、第2の絶縁層からゲート絶縁層に達するスルーホールTを形成することにより高精度のパターニングを行うことができる。

【0062】次は、図3に本発明の方法によるトップゲート型の構成を有する有機薄膜トランジスタの構成例及びその製造工程を示す。

【0063】図3の(a)が形成された薄膜トランジスタの構成を示してそり、図3の(b)~(f)にその製造工程を示している。

【0064】図3の(b)は、最初の工程である、支持体上に、ソース電極、ドレイン電極となる第1の電極S'及び第2の電極D'を形成した状態を示している。

【0065】ゲート電極と同様に、蒸着やスパッタリング等の方法を用い公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いてパターニングする方法で白金、金、銀、ニッケル等の導電性材料からなる電極パターンを形成する。

【0066】次いで、図3の(c)に示すように、第1の電極S'、第2の電極D'の各電極パターン上に一様に有機半導体層3を、ポリチオフェン等のπ共役系材料から選ばれる有機半導体の溶液をもちいて、例えば、塗布法により形成する。形成する膜厚はやはり、10~300nmが好ましい。

【0067】有機半導体層3形成後、前記、第1の電極S'及び第2の電極D'に接する様にスルーホールTを有機半導体層に形成する。これを図3の(d)に示した。

【0068】スルーホールTは支持体に達して形成されてもよく(図3の(d)の如く)、又、支持体まで達しなくとも、前記第1の電極S'、第2の電極D'と接する深さがあればスルーホールの底面が有機半導体層中に止まっていてもよい。

【0069】スルーホールTを形成後、スルーホール中に例えば、金属微粒子(例えば金、銀、銅、プラチナなどの数nmから数十μmの粒子)の分散液、ペースト等の、前記第1の電極S'及び第2の電極D'と導通する導電性材料を埋め込むことで、ソース電極S、及び、ドレイン電極Dとなるよう構成する。これを図3の(e)

に示した。導電性材料としてはドーピング等で導電率を向上させたポリチオフェン等の公知の導電性ポリマーを含むインク等を用いてもよく、印刷法により形成するのが好ましい。

【0070】予めスルーホールを形成してあるために、パターン精度のよい方法となる。該電極は最初に支持体上に形成した第1及び第2の各電極(S'、D')との導通がとれており、一体となってソース電極S、ドレイン電極Dを構成する。

【0071】次いで、形成したソース電極S及びドレイン電極D上に、例えば、比誘電率の高い無機酸化物皮膜、特に、酸化ケイ素等の誘電体膜を蒸着法等、或いは、ゾルゲル法を用いてスピンドルコートする等の方法により、ゲート絶縁層2を形成する(図3の(f))。絶縁層の膜厚としては、例えば、200nmとする。又、絶縁層の形成にはゾルゲル法の他、大気圧プラズマ法も好ましい。絶縁層として、或いは、ポリイミド等の有機化合物樹脂皮膜等を用いてもよい。

【0072】ゲート絶縁層形成後、ゲート絶縁層2上に、ゲート電極Gをパターニング形成することで、図3の(a)に示すような有機薄膜トランジスタ(TFT)が構成される。

【0073】又、更に、図4に別のトップゲート型の構成を有する有機薄膜トランジスタの構成例及びその製造工程を示す。図4の(a)は有機薄膜トランジスタの構成を示している。

【0074】支持体上に電極を形成する工程は前記図3の(b)と同じである。次いで、図4の(b)に示すように、第1の電極S'、第2の電極D'パターン上に第1の絶縁層4を形成する。比誘電率の高い無機酸化物皮膜、特に、酸化ケイ素等の誘電体膜を絶縁層として形成する。絶縁層として例えば、有機化合物樹脂皮膜を形成し、これにラビング等の処理を行い、該絶縁層の上に形成する有機半導体層の配向膜としての役割をもたせることも有利である。

【0075】更に、絶縁層4形成後、図4の(c)に示すように、エキシマレーザにより穿孔処理を行い、最初に形成した第1の電極S'、第2の電極D'にそれぞれ接するように絶縁層4を貫通するスルーホールTを形成する。

【0076】スルーホール形成後、前記と同様に導電性材料を、それぞれのスルーホールに埋め込み、第一の電極S'及び第2の電極D'とそれぞれ接合するソース電極S、ドレイン電極Dをそれぞれ形成する(図4の(d))。

【0077】次いで、該絶縁層上に、有機半導体層3を形成し、図4の(e)の構成とする。

【0078】こうして形成したソース電極S、ドレイン電極D上に、ゲート絶縁層2を付設し(図4の(f))、更にゲート電極Gを付設することで図4の

(a) に示したトップゲート型有機薄膜トランジスタが構成される。

【0079】又、図5にスルーホール5形成の深さ及び穿孔のタイミングを変えて形成したトップゲート型有機薄膜トランジスタの構成例の幾つかを示した。

【0080】これらトップゲート型の有機薄膜トランジスタは、最初に支持体上に形成したソース、ドレイン電極とは別の形状でゲート絶縁層を介しゲート電極と対向させることができ、薄膜トランジスタの形成上電極の形状を加工でき都合がよい。

【0081】本発明において、有機半導体材料としては、π共役系材料が用いられる。たとえばポリピロール、ポリ(N -置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3, 4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3, 4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチエニレンビニレンなどのポリチエニレンビニレン類、ポリ(p -フェニレンビニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N -置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2, 3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N -置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p -フェニレン)類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6, 15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790号に記載された多環縮合体などを用いることができる。また、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有するたとえばチオフェン6量体である α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α , ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α , ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601号に記載のフッ素置換銅

フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N'-ジオクチルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及び、アントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C60, C70, C76, C78, C84等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。

【0082】これらの π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チエニレンビニレン、フェニレンビニレン、 p -フェニレン、これらの置換体またはこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数nが4~10であるオリゴマー若しくは該繰返し単位の数nが20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

【0083】また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料等も用いることができる。

【0084】本発明においては、有機半導体層に、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

【0085】前記ドーピングとは電子受容性分子(アクセプター)または電子供与性分子(ドナー)をドーピン

トとして該有機半導体層薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとしてCl⁻、Br⁻、I⁻、ICl⁻、ICl₃⁻、IBr⁻、IF⁻などのハロゲン、PF₅⁻、AsF₅⁻、SbF₅⁻、BF₃⁻、BCl₃⁻、BBr₃⁻、SO₃⁻などのルイス酸、HF⁻、HC₁⁻、HNO₃⁻、H₂SO₄⁻、HClO₄⁻、FSO₃H⁻、ClSO₃H⁻、CF₃SO₃H⁻などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、FeCl₃⁻、FeOCl⁻、TiCl₄⁻、ZrCl₄⁻、HfCl₄⁻、NbF₅⁻、NbCl₅⁻、TaCl₅⁻、MoCl₅⁻、WF₅⁻、WC₁₆⁻、UF₆⁻、LnCl₃⁻(Ln=L_a、Ce、Nd、Pr、などのランタノイドとY)などの遷移金属化合物、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。またドナーとしては、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺などのアルカリ金属、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺などのアルカリ土類金属、Y³⁺、La³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Yb³⁺などの希土類金属、アンモニウムイオン、R₄P⁺、R₄As⁺、R₃S⁺、アセチルコリンなどをあげができる。これらのドーパントのドーピングの方法として、予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法として、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、固体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体材料とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば真空蒸着法を用いる場合、有機半導体材料とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体材料とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物(工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年)に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

【0086】これら有機半導体の薄膜の作成法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、

プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレークート法、スピンドルコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法およびLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。ただし、この中で生産性の点で、有機半導体材料の溶液をもちいて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピンドルコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等が好ましい。これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は有機半導体からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なる。一般に1μm以下、特に10~300nmが好ましく、20~100nmがより好ましい。

【0087】本発明の有機薄膜トランジスタに用いられる支持体は、ガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、可撓性を有し、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0088】また本発明の表示素子上には透明保護層を設けることも可能であり、例えば反射防止層等の機能膜を形成可能である。

【0089】有機薄膜トランジスタ中の、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極における電極材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タンクスチタン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白

金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。

【0090】あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。

【0091】ソース電極、ドレイン電極は、上に挙げた導電性材料の中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0092】電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等により、レジストを形成しエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液等を直接インクジェット法によりパターニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザープレーショント等により形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターニングする方法も用いることができる。

【0093】これらのうち、最も好ましいのは、電極材料の溶液または分散液を、インクジェットを用いて、スルーホール部分に吐出し、パターニングする方法である。

【0094】有機半導体層との障壁を低減し接触抵抗を下げるため、電極として特に好ましいのは、導電性ポリマーあるいは金や白金などの貴金属類である。貴金属を用いた場合には、特開2000-239853、特開2001-254185、特開平11-80647号に記載された金属の超微粒子分散物をインクジェットなどで電極パターン状に形成した後、溶媒を乾燥させ、さらに100°C~300°Cの範囲で熱処理することにより、金属微粒子を熱融着させることで電極形成するのが好ましい。

【0095】本発明においては、薄膜トランジスタの構成について説明しているが、TFTシートの場合、TFTシート全体として構成したときの信号線、走査線、表示電極の材料、形成方法などについても上記と同様にして形成することができる。

【0096】本発明の有機薄膜トランジスタ素子のゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニア酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリ

ウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。

【0097】それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

【0098】絶縁層の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスターイーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレー塗布法、スピンドル塗布法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要に応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルカリシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

【0099】大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。

【0100】上記大気圧下でのプラズマ製膜処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理を指し、その方法については特開平11-133205号、特開2000-185362号、特開平11-61406号、特開2000-147209号、同2000-121804号等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。これによって高機能性の薄膜を、生産効率の高い方法で形成することができる。

【0101】また絶縁層に用いる有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルブルラン等を用いることができる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

【0102】又、無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm~3μm、好ましくは、100nm~1μmである。

【0103】各層の組成物の塗布方法としては、ディッピング、スピンドル塗布法、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバースロールコ

ト、グラビアロールコート、カーテンコート、スプレイコート、ダイコート等の公知の塗布方法を用いることが出来、連続塗布または薄膜塗布が可能な塗布方法が好ましく用いられる。

【0104】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれにより限定されない。 *参考実験*

【0105】(実施例1) 図6に作成した有機薄膜トランジスタの構成及び作成の工程の一部を示した。

【0106】表面に厚さ200nmのアルミニウム層が蒸着された、厚さ約100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いて、公知のフォトリソグラフ法により幅30μmのゲート電極Gを形成した。

【0107】その上に大気圧プラズマ法により厚さ200nmのゲート絶縁層2として酸化ケイ素皮膜を形成した。尚、酸化珪素膜は特開2000-80182に記載の装置を用い、反応性ガスとしては、アルゴン(9.8.2体積%)、テトラメトキシシラン(0.3体積%)、水素ガス(1.5体積%)の混合ガスを用いた。

【0108】その後、よく精製したポリ(3-ヘキシルチオフェン)のregular体(アルドリッヂ製)のクロロホルム溶液を前記酸化ケイ素皮膜上に塗工し、150°Cにてクロロホルムを充分に乾燥させ、厚さ30nmの有機半導体層3を形成した。さらに、ノボラック樹脂のエチレングリコールモノメチルエーテル溶液を塗布し、120°Cで10分処理することにより、厚さ5μmの第2の絶縁層4を形成した。

【0109】次にKrfエキシマーレーザーにより、第2の絶縁層4をアブレーションさせ図6(a)に示すように加工した。斜線で表される部分がレーザー加工面を表し、加工面にはスルーホールTが形成された。尚レーザー加工によるスルーホールの幅は20μm、2つのスルーホール間距離は10μmとした。このとき、第2の絶縁層4を貫通させ、有機半導体層の表層が露出する条件にレーザーパワーを調整した。

【0110】次いで、市販の導電性ポリマー(バイエル社製Baytron P; ポリー(エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸の錯体、分散物1質量%)をピエゾ方式のインクジェットを用いて、エキシマーレーザーによる加工面に吐出させた。図6の(b)にインク液滴がスルーホールに吐出されたところを示す。Iが吐出された導電性ポリマーのインク液滴である。(吐出された導電性ポリマーの分散物は、撥水性の第2の絶縁層表面に広がらない。つまり、ソース、ドレイン電極がショートすることなく安定して形成される)さらに120°C10分で乾燥させることで、ソース、ドレイン電極を形成し有機薄膜トランジスタとした。

【0111】この有機薄膜トランジスタは、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。

饱和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、
0.08cm²/Vsであった。

【0112】(実施例2) 図3に示す構成に従って有機薄膜トランジスタを形成した。表面に厚さ200nmのアルミニウム層が蒸着された、厚さ約100μmのポリイミドフィルムを準備した。公知のフォトリソグラフ法でアルミニウム層をパターニングし、約30μmのギャップを隔てて第1の電極S' と第2の電極D' を形成した。それらの上によく精製したポリ(3-ヘキシルチオフェン)のregular体(アルドリッヂ製)のクロロホルム溶液を塗工し、150°Cにてクロロホルムを充分に乾燥させることで、厚さ30nmの有機半導体層3を形成した。次にKrfエキシマーレーザーにより、有機半導体層3および第1の電極S' の一部、第2の電極D' の一部をアブレーションさせ、図3の(d)に示したように二つのスルーホールTを形成した。電極及びスルーホールのパターン化のイメージは図6と同様である。

【0113】次に特開2000-239853に示される金の超微粒子分散物(分散物)をインクジェットでスルーホール上に吐出し、乾燥し、250°Cで10分熱処理することで金の薄膜からなるソース電極S、ドレイン電極Dを形成した。そのうえに実施例1と同様に、大気圧プラズマ法により厚さ200nmの酸化ケイ素皮膜をゲート絶縁層2として形成し、市販の銀の導電性ペーストを印刷することにより、幅30μmのゲート電極Gを形成した。図3に示した構成を有するトップゲート型の有機薄膜トランジスタが得られた。

【0114】この有機薄膜トランジスタは、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、
0.03cm²/Vsであった。

【0115】(実施例3) 図4に示す構成に従って有機薄膜トランジスタを形成した。厚さ約100μmのPETフィルムの表面に、特開2000-239853に示される銅の超微粒子分散物(分散物)をインクジェットで吐出し、約30μmのギャップを隔てて第1の電極S' と第2の電極D' を形成した。そのうえに実施例1と同様に、大気圧プラズマ法により厚さ200nmの酸化ケイ素皮膜を絶縁層4として形成し、次に、Krfエキシマーレーザーにより、絶縁層4、および第1の電極S' の一部、第2の電極D' の一部をアブレーションさせ、図4の(d)のように二つのスルーホールTを形成した。

【0116】次に実施例2と同様に金の超微粒子分散物(分散物)をインクジェットでスルーホールT上に吐出し、乾燥し、250°Cで10分熱処理することで金の薄膜からなるソース電極S、ドレイン電極Dを形成した。このとき第1の電極S' 、第2の電極D' においても熱処理により導電性が発現する。

①3
△△△

【0117】次に、よく精製したポリ(3-ヘキシルチオフェン)の*regioregular*体(アルドリッヂ製)のクロロホルム溶液を絶縁層4上に塗工し、150°Cにてクロロホルムを充分に乾燥させることで、厚さ30nmの有機半導体層3を形成した。さらに、大気圧プラズマ法により厚さ300nmのアルミナ皮膜をゲート絶縁層2として形成し、市販の銀の導電性ペーストを印刷することにより、幅30μmのゲート電極を形成した。図4に示した構成を有するトップゲート型有機薄膜トランジスタが得られた。

【0118】この有機薄膜トランジスタは、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、 $0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0119】(実施例4) 比抵抗 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ のn型Siウェハに厚さ2000Åの熱酸化膜を形成した後、昇華精製したペンタセンを蒸着し、厚さ50nmの有機半導体層を形成した。有機半導体層上に、下記の組成液Aを、アプリケーターを用いて塗布、乾燥し、感光性の絶縁層(厚さ2μm、光透過率0.5%)を形成した。

【0120】〈組成液A〉黒色系顔料としてカーボンブラック(三菱化成社製、商品名「MA100」)20質量部、界面活性剤としてHLB値17のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA177」)5質量部および水75質量部を混合し、サンドミルにて分散した。この分散物を100質量部、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート(平均重合度600)の10質量%水溶液を50質量部、架橋剤としてp-ジアゾジフェニルアミン1質量部、界面活性剤としてHLB値4のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA33」)を0.1質量部、混合して、組成液Aを得た。

【0121】マスクを介して水銀灯光を照射した後、水を用いて現像し、未露光部の絶縁層を除去した。この除去部分に、バイエル社製Baytron P;ポリ-(エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸の錯体(分散物1質量%)を、ピエゾ方式のインクジェットを用いて吐出し、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、120°Cにて3分間の熱処理を行い、ソース、ドレイン電極を形成した。

【0122】以上のようにチャネル幅W=3mm、チャネル長L=20μmの有機薄膜トランジスタを作成した。

【0123】この有機薄膜トランジスタは、Siウェハをゲート電極として駆動させると、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、 $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0124】(比較例1) 実施例4の比較

実施例4のペンタセン蒸着膜の上に、金を蒸着した後、フォトリソグラフ法により、金をエッチングして、ソース電極およびドレイン電極を形成した。この素子はFETとして駆動しなかった。

【0125】(実施例5) 厚さ150μmのPES(ポリエーテルスルホン)フィルム上に、スパッタ法により、厚さ300nm、幅300μmのアルミニウム皮膜を成膜し、ゲート電極材料とした。次に30質量%硫酸水溶液中で、2分間、30Vの低電圧電源から供給される直流を用いて、陽極酸化皮膜の厚さが120nmになるように陽極酸化処理を行った。さらに、1気圧、100°Cの飽和した蒸気チャンバーの中で、蒸気封孔処理を施した後、大気圧プラズマ法により、厚さ30nmの酸化ケイ素皮膜を形成した。よく精製した、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の*regioregular*体(アルドリッヂ社製)のクロロホルム溶液を調製し、N₂ガス雰囲気中で、前記酸化ケイ素皮膜の表面にアプリケーターを用いて塗布し、室温で乾燥させた後、50°C、30分間の熱処理を施した。このときポリ(3-ヘキシルチオフェン)の膜厚は50nmであった。さらに、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜の表面に、下記組成液Bを、アプリケーターを用いて塗布、乾燥し、感光性の絶縁層(厚さ0.4μm、光透過率1%)を形成した。

【0126】(組成液B) カーボンブラック20質量部、界面活性剤としてHLB値17のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA177」)5質量部、ポリビニルアルコール30質量部および水75質量部を混合し、サンドミルにて分散し、組成液Bを得た。

【0127】次に、発振波長830nm、出力100mWの半導体レーザーで400mJ/cm²のエネルギー密度でソース電極、ドレイン電極のパターンを露光すると、露光部分の感光性絶縁層がアブレートした。

【0128】露光部分に、ポリスチレンスルホン酸とポリ(エチレンジオキシチオフェン)の分散液(バイエル製 Baytron P)をピエゾ方式のインクジェットを用いて吐出し、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、100°Cで乾燥させると、ソース、ドレイン電極が形成された。さらに形成されたソース、ドレイン電極上に、金微粒子(平均粒径15nm)のトルエン分散液を、ピエゾ方式のインクジェットを用いて吐出し、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、200°Cにて15分間の熱処理を行い、ソース、ドレイン電極に接合させた。各電極は、ポリスチレンスルホン酸とポリ(エチレンジオキシチオフェン)から成る厚さ20nmの層の上に、厚さ300nmの金微粒子の融着層が積層されている。

【0129】この有機薄膜トランジスタは、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、

$0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0130】(実施例6) 第2の絶縁層を以下のようにかえた以外は実施例5と同様に、カーボンブラック20質量部、ノボラック樹脂50g、エチレングリコールモノメチルエーテル100gを混合し、サンドミルにて分散した組成液Cを塗布し、120°Cで10分処理することにより、厚さ0.2μmの第2の絶縁層4を形成した。

【0131】この有機薄膜トランジスタは、pチャネルエンハンスマント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、 $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0132】(比較例2) 厚さ150μmのPESフィルム上に、感光性ポリイミドを塗布し、フォトレジスト法により、幅20μm、厚さ0.3μmのポリイミド皮膜を形成した。100°C5分の熱処理後、ポリイミド皮膜の両端に、ポリスチレンスルホン酸とポリ(エチレンジオキシチオフェン)の錯体の分散液(Baytron P)をピエゾ方式のインクジェットを用いて吐出し、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、100°Cで乾燥させると、ソース、ドレイン電極が形成された。よく精製した、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のregular体(アルドリッヂ社製)のクロロホルム溶液を調製し、N2ガス雰囲気中で、前記酸化ケイ素皮膜の表面にアブリケーターを用いて塗布し、室温で乾燥させた後、50°C、30分間の熱処理を施した。このときポリ(3-ヘキシルチオフェン)の膜厚は50nmであった。

【0133】さらに上述した大気圧プラズマ法により、厚さ200nmの酸化ケイ素層を設けた後、前述のBaytron Pを、インクジェットを用いて吐出し、乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、100°Cで乾燥させ、ゲート電極を形成した。飽和領域におけるキャリア移動度を測定したところ、 $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

【0134】本発明に従って形成された有機薄膜トランジスタは、従来の方法によって形成されたものよりも、塗布等を用いて、効率よく、単純なプロセスでパターン

ング形成できるので、その為に製造工程にも多大な設備必要なく効率的に低コストで高精度パターン化が可能である。

【0135】又、塗布法等簡便な方法により有機半導体層等の構成層を形成するにも拘わらず、電極パターン形成の精度がよいため、素子全体として構成したときにバラツキが少ない。

【0136】

【発明の効果】キャリア移動度が高く、電流のON/OFF値が高い、スイッチング機能の良好な有機薄膜トランジスタ、又、高精度のパターニングが、煩雑な工程を経ることなく低コストで行え、製造工程でのトランジスタの特性の低下を抑えることのできる有機薄膜トランジスタの製造方法が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】ボトムゲート型の有機薄膜トランジスタ構成例及びその製造工程を示す。

【図2】ボトムゲート型の有機薄膜トランジスタの構成例を示す図である。

【図3】トップゲート型の構成を有する有機薄膜トランジスタの構成例及びその製造工程を示す図である。

【図4】トップゲート型の構成を有する有機薄膜トランジスタの構成例及びその製造工程を示す図である。

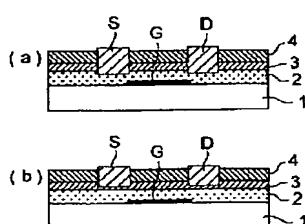
【図5】トップゲート型有機薄膜トランジスタの幾つかの構成例を示す図である。

【図6】有機薄膜トランジスタの構成及び作成の工程の一部を示す図である。

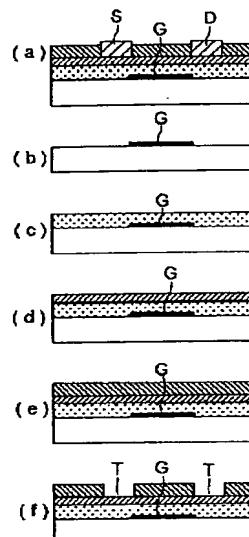
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 ゲート絶縁層
- 3 有機半導体層
- 4 絶縁層
- G ゲート電極
- S ソース電極
- D ドレイン電極
- T スルーホール

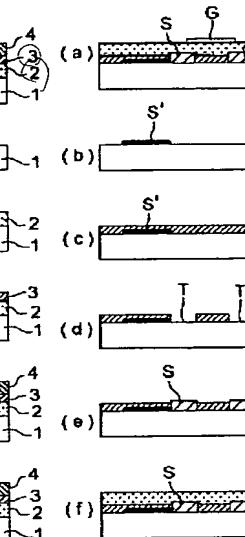
【図2】



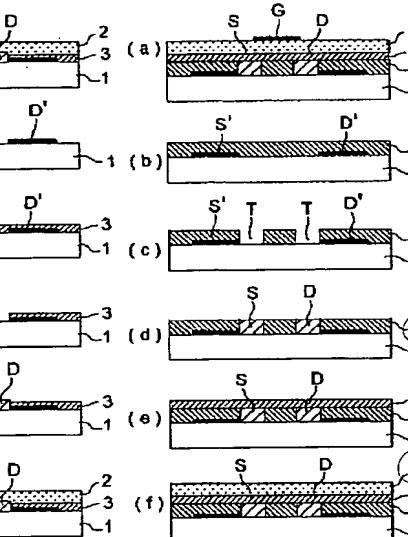
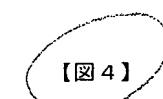
【図1】



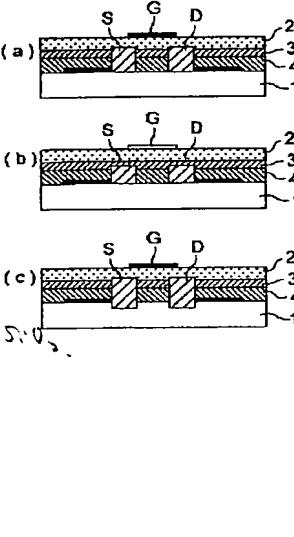
【図3】



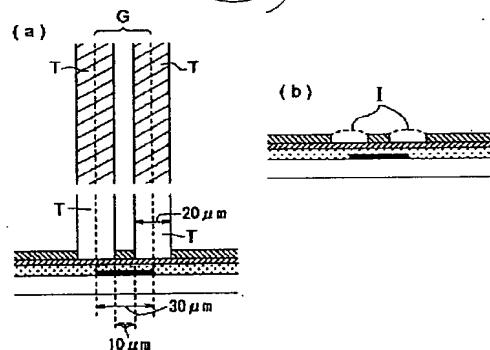
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I
H O 1 L 29/28

テマコト(参考)

Fターム(参考) 5F110 AA01 AA07 AA17 AA28 BB01
CC05 CC07 DD01 DD02 DD05
DD13 EE01 EE02 EE03 EE07
EE42 EE43 EE44 FF01 FF02
FF03 FF09 FF27 FF28 FF29
FF30 FF36 GG05 GG25 GG28
GG42 GG43 GG44 GG52 GG53
GG54 GG55 HK02 HK03 HK32
HK33 HL01 HL02 HL14 HL22
NN02 NN05 NN27 NN33 QQ01
QQ03 QQ14